

21. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

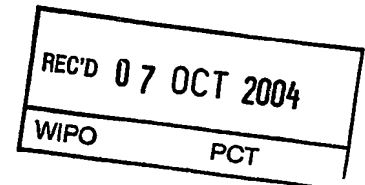
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 2 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 3 0 3 4 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 3 0 3 4 7]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社

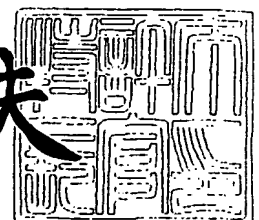


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 51H150031
【提出日】 平成15年 9月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 23/14
A61J 1/10

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社 川崎研究所内
【氏名】 岩崎 年晴

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社 川崎研究所内
【氏名】 小谷 政孝

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社 川崎研究所内
【氏名】 吉川 克行

【特許出願人】
【識別番号】 595159530
【氏名又は名称】 昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】
【識別番号】 100108578
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】
【識別番号】 100089037
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】
【識別番号】 100101465
【弁理士】
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100094400
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【弁理士】
【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908438

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

熱可塑性樹脂組成物からなる層を有する単層あるいは多層の成形体であって、熱可塑性樹脂組成物は、下記の要件を満たすポリプロピレン樹脂組成物 (A) 及びエチレンと少なくとも 1 種の炭素数 4 以上の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体 (B) を含むことを特徴とするポリプロピレン系成形体。

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) は、ポリプロピレン成分 (C) 50～80 質量%と、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～12 の α -オレフィンとの共重合体エラストマー成分 (D) 50～20 質量%とを含有した組成物であり、

メルトフローレートが 0.1～15.0 g/10 分の範囲にあり、

前記共重合体エラストマー成分 (D) におけるプロピレンに由来する単位の含有量が 50～85 質量%であり、

キシレン可溶分 X_s が下記 (I)～(V) の要件を満たすものである。

(I) プロピレン含量 F_p が 50～80 質量%。

(II) キシレン可溶分 X_s の極限粘度 $[\eta]_{X_s}$ が 1.4～5 dL/g。

(III) 極限粘度 $[\eta]_{X_s}$ とキシレン不溶分 X_i の極限粘度 $[\eta]_{X_i}$ の比が 0.7～1.5。

(IV) 2 サイトモデルにより定義される高プロピレン含量成分のプロピレン含量 (P_p) が 60 質量%以上 95 質量%未満、低プロピレン含量成分のプロピレン含量 (P'_p) が 20 質量%以上 60 質量%未満。

(V) 2 サイトモデルにより定義される高プロピレン含量成分のプロピレン含量 (P_p) と低プロピレン含量成分のプロピレン含量 (P'_p)、高プロピレン含量成分の前記 F_p に占める割合 (P_{f1})、および低プロピレン含量成分の前記 F_p に占める割合 ($1 - P_{f1}$) が下記式 (1) および (2) を満たす。

$$P_p / P'_p \geq 1.90 \quad \dots (1)$$

$$2.00 < P_{f1} / (1 - P_{f1}) < 6.00 \quad \dots (2)$$

【請求項 2】

熱可塑性樹脂組成物のキシレン可溶分の屈折率が 1.480～1.495 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂組成物のキシレン可溶分量が 20～70 質量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂組成物 (A) のメルトフローレート (MFR_A) とエチレン系共重合体 (B) のメルトフローレート (MFR_B) との比 (MFR_A / MFR_B) が 0.3～3.0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 5】

多層のポリプロピレン系成形体であって、ポリオレフィン系樹脂からなる層をさらに有することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 6】

ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 7】

ポリエチレン系樹脂が高密度ポリエチレンを 15 質量%以上含むことを特徴とする請求項 6 に記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 8】

ポリエチレン系樹脂が実質的に高密度ポリエチレンのみであることを特徴とする請求項 6 に記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項 9】

熱可塑性樹脂組成物からなる層の厚みが全体厚みの40%以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項10】

水冷式共押出多層インフレーション成形法または共押出多層Tダイ成形法により製造されたことを特徴とする請求項1ないし請求項9のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

【請求項11】

請求項1ないし請求項10のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体よりなることを特徴とする容器。

【請求項12】

多層のポリプロピレン系成形体からなる容器であって、最外層がポリプロピレン樹脂組成物またはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなる層であることを特徴とする請求項11に記載の容器。

【請求項13】

多層のポリプロピレン系成形体からなる容器であって、最外層がポリエチレン系樹脂を含有する層であることを特徴とする請求項11に記載の容器。

【請求項14】

ポリエチレン系樹脂が高密度ポリエチレンを15質量以上%含有することを特徴とする請求項13に記載の容器

【請求項15】

ポリエチレン系樹脂が実質的に高密度ポリエチレンのみであることを特徴とする請求項13に記載の容器

【請求項16】

多層のポリプロピレン系成形体からなる容器であって、最内層がポリエチレン系樹脂を含有する層であることを特徴とする請求項11ないし請求項15のいずれかに記載の容器。

【請求項17】

ポリエチレン系樹脂が実質的に高密度ポリエチレンのみからなることを特徴とする請求項16に記載の容器。

【請求項18】

医療用物質を収納する医療用容器であることを特徴とする請求項11ないし請求項17のいずれかに記載の容器。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリプロピレン系成形体及び容器

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物からなる成形体に関する。さらには、特に医療用容器に利用できる容器に関する。

【背景技術】

【0002】

血液、薬剤等を充填する医療用容器は、衛生的であることはもちろんのこと、高温の滅菌処理に耐えられる耐熱性、異物の混入有無の確認や薬剤配合による変化を視認できる透明性、取り扱い時の落下や梱包・搬送時の破袋を防止できる耐衝撃性、内容物を容易に排出できる柔軟性、医療用容器製造時にフィルムまたはシートが剥がれ易くかつ薬剤入り医療用容器がその外包装袋と密着しないような耐ブロッキング性が要求される。

特に、滅菌力が強い121℃以上の高温で滅菌可能であり、耐熱性、透明性、耐衝撃性、柔軟性及び耐ブロッキング性のいずれにおいても満足でき、しかも、工業的に供しうる医療用容器の要求が高まっている。

【0003】

従来、医療用容器には、軟質塩化ビニルのほか、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリエチレン系材料や、プロピレン単体重合体、プロピレンと他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体等のポリプロピレン系材料などが用いられてきた。

しかし、塩化ビニル系樹脂は耐熱性、透明性、柔軟性及び耐衝撃性のバランスに優れるものの、その性能付与のために用いられる可塑剤が薬液や食品へ溶出するなどの問題があった。

また、ポリエチレン系材料のうち高圧法低密度ポリエチレンは耐熱性や衝撃強度が劣るなどの欠点があった。また、直鎖状低密度ポリエチレンとしては、透明性や柔軟性を向上させるために低密度のものが用いられるが、密度を低くすると耐熱性が不足する傾向にあり、さらに樹脂の低分子量成分が容器の耐ブロッキング性を低下させたり、薬剤中に溶出したりするなどの問題があった。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体は透明性に優れるものの耐熱性が劣るという問題があった。さらに高密度ポリエチレンは透明性に劣るという欠点があった。すなわち、ポリエチレン系材料は耐熱性、透明性、耐衝撃性のバランスを良好にすることが困難であった。

さらに、ポリプロピレン系材料のうちプロピレン単体重合体及びプロピレンランダム共重合体は、透明性に優れるものの耐衝撃性に劣り、プロピレンブロック共重合体は柔軟性及び透明性に乏しかった。

【0004】

これらの問題を解決するために、ポリエチレン系材料を用いた医療用容器として、高密度ポリエチレンを主成分とする層と直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とする層とを有する多層容器が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、近年、メタロセン系触媒で製造され、耐衝撃性、透明性に優れたポリエチレン系材料が開発されており、この材料を医療用容器に応用しようという動きがある。例えば、メタロセン系触媒で製造されたポリエチレン系材料を組み合わせる2層、3層等に積層した容器が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

一方、ポリプロピレン系材料を用いた医療用容器においては、 α -オレフィン含量が5～8質量%であるプロピレン系ランダム共重合体と特定のエチレン-プロピレン及びエチレン-ブテンランダム共重合体との混合物からなる樹脂組成物を用いることで、耐熱性、透明性、耐衝撃性等に優れたものとするのが開示されている（例えば、特許文献3参照）。

また、ポリエチレン系樹脂を0～30%含むプロピレン単体重合体またはプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体からなる層を外層とし、プロピレン単体重合体あるいは

プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体とオレフィン系エラストマー等との混合物からなる3層の積層体を中間層とする容器が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

また、結晶性ポリプロピレンと特定の極限粘度比を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体とからなる樹脂組成物を用い、熱成形する際に特定のモルフォロジーを形成させた容器が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

【特許文献1】特開平5-293160号公報

【特許文献2】特開平7-125738号公報

【特許文献3】特開平8-231787号公報

【特許文献4】特開平9-262948号公報

【特許文献5】特開平10-316810号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述した特許文献1～5に記載の発明は、耐熱性、透明性、耐衝撃性、柔軟性及び耐ブロッキング性のいずれにおいても満足でき、しかも、工業的に供しうる医療用容器を得ることを目的としたものであったが、いずれの発明も、耐熱性、透明性、耐衝撃性、柔軟性、耐ブロッキング性のうちの少なくとも1つの性能を満足していないのが実情であった。

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、耐熱性、透明性、耐衝撃性、柔軟性、耐ブロッキング性のいずれもが優れ、特に医療用容器として利用できる成形体および容器を提供することを課題にしている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリプロピレン樹脂組成物とエチレン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物からなる層を有する成形体及び該成形体を用いた容器により上記課題が解決できることを見出し、以下の(1)～(10)のポリプロピレン系成形体及び(11)～(18)の容器を発明した。

(1) 熱可塑性樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する成形体であって、熱可塑性樹脂組成物は、下記の要件を満たすポリプロピレン樹脂組成物(A)及びエチレンと少なくとも1種の炭素数4以上の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体(B)を含むことを特徴とするポリプロピレン系成形体。

ポリプロピレン樹脂組成物(A)は、ポリプロピレン成分(C)50～80質量%と、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体エラストマー成分(D)50～20質量%とを含有した組成物であり、

メルトフローレートが0.1～15.0 g/10分の範囲にあり、

前記共重合体エラストマー成分(D)におけるプロピレンに由来する単位の含有量が50～85質量%であり、

キシレン可溶分 X_s が下記(I)～(V)の要件を満たすものである。

(I) プロピレン含量 F_p が50～80質量%。

(II) キシレン可溶分 X_s の極限粘度 $[\eta]_{Xs}$ が1.4～5 dL/g。

(III) 極限粘度 $[\eta]_{Xs}$ とキシレン不溶分 X_i の極限粘度 $[\eta]_{Xi}$ の比が、0.7～1.5。

(IV) 2サイトモデルにより定義される高プロピレン含量成分のプロピレン含量(P_p)が60質量%以上95質量%未満、低プロピレン含量成分のプロピレン含量(P'_p)が20質量%以上60質量%未満。

(V) 2サイトモデルにより定義される高プロピレン含量成分のプロピレン含量(P_p)と低プロピレン含量成分のプロピレン含量(P'_p)、高プロピレン含量成分の前記 F_p に占める割合(P_{f1})、および低プロピレン含量成分の前記 F_p に占める割合($1-P_{f1}$)が下記式(1)および(2)を満たす。

$$P_p / P'_p \geq 1.90$$

... (1)

$$2.00 < P_{f1} / (1 - P_{f1}) < 6.00 \quad \dots (2)$$

(2) 熱可塑性樹脂組成物のキシレン可溶分の屈折率が 1.480 ~ 1.495 の範囲にあることを特徴とする (1) に記載のポリプロピレン系成形体。

(3) 熱可塑性樹脂組成物のキシレン可溶分量が 20 ~ 70 質量%であることを特徴とする (1) または (2) に記載のポリプロピレン系成形体。

(4) 熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂組成物 (A) のメルトフローレート (MFR_A) とエチレン系共重合体 (B) のメルトフローレート (MFR_B) との比 (MFR_A/MFR_B) が 0.3 ~ 3.0 の範囲にあることを特徴とする (1) ないし (3) に記載のポリプロピレン系成形体。

(5) 多層のポリプロピレン系成形体であって、ポリオレフィン系樹脂からなる層をさらに有することを特徴とする (1) ないし (4) のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

(6) ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン系樹脂であることを特徴とする (5) に記載のポリプロピレン系成形体。

(7) ポリエチレン系樹脂が高密度ポリエチレンを 15 質量%以上含むことを特徴とする (6) に記載のポリプロピレン系成形体。

(8) ポリエチレン系樹脂が実質的に高密度ポリエチレンのみであることを特徴とする (6) に記載のポリプロピレン系成形体。

(9) 熱可塑性樹脂組成物からなる層の厚みが全体厚みの 40% 以上であることを特徴とする (1) ないし (8) のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

(10) 水冷式共押出多層インフレーション成形法または共押出多層 T ダイ成形法により製造されたことを特徴とする (1) ないし (9) のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体。

【0007】

(11) (1) ないし (10) のいずれかに記載のポリプロピレン系成形体よりなることを特徴とする容器。

(12) 多層のポリプロピレン系成形体からなる容器であって、最外層がポリプロピレン樹脂組成物またはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなる層であることを特徴とする (11) に記載の容器。

(13) 多層のポリプロピレン系成形体からなる容器であって、最外層がポリエチレン系樹脂を含有する層であることを特徴とする (11) に記載の容器。

(14) ポリエチレン系樹脂が高密度ポリエチレンを 15 質量%以上含有することを特徴とする (13) に記載の容器

(15) ポリエチレン系樹脂が実質的に高密度ポリエチレンのみであることを特徴とする (13) に記載の容器

(16) 多層のポリプロピレン系成形体からなる容器であって、最内層がポリエチレン系樹脂を含有する層であることを特徴とする (11) ないし (15) のいずれかに記載の容器。

(17) ポリエチレン系樹脂が実質的に高密度ポリエチレンのみからなることを特徴とする (16) に記載の容器。

(18) 医療用物質を収納する医療用容器であることを特徴とする (11) ないし (17) のいずれかに記載の容器。

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリプロピレン系成形体および容器は、耐熱性、透明性、耐衝撃性、柔軟性、耐ブロッキング性のいずれもが優れており、特に医療用容器として利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

<ポリプロピレン系成形体>

本発明のポリプロピレン系成形体は、ポリプロピレン樹脂組成物 (A) [以下、単に (

A) 成分ということがある。] 及びエチレン系共重合体 (B) [以下、単に (B) 成分ということがある。] を含む熱可塑性樹脂組成物からなる単層の成形体、もしくは、その熱可塑性樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層有する多層の成形体である。特に、チューブ、シート、フィルムなどの可撓性を有する薄肉の成形体である。

【0010】

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) は、ポリプロピレン成分 (C) [以下、単に (C) 成分ということがある。] と、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～12 の α -オレフィンとの共重合体エラストマー成分 (D) [以下、単に (D) 成分ということがある。] とを含有した組成物である。

【0011】

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) を構成するポリプロピレン成分 (C) は、プロピレン単独重合体、または、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～12 の α -オレフィンとの共重合体、または、これらの混合物の中から選ばれる。ここで、炭素数 4～12 の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどから選ばれる任意のものが使用可能である。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

但し、本発明において、ポリプロピレン成分 (C) とは、プロピレンに由来する単位が 95 質量%を超えるものをいい、共重合成分であるエチレン及び／又は α -オレフィンの含有量は 5.0 質量%以下であり、好ましくは 0.1～3.5 質量%である。エチレン及び／又は炭素数 4～12 の α -オレフィンの含量が 5 質量%より多いと成形体における剛性および耐熱性が顕著に低下する。

上記重合体は、例えば、公知のチーグラ-ナッタ系触媒やメタロセン触媒を用い、公知の重合方法によって製造されるものである。

【0012】

上記重合体の中でも、最終的な成形体または容器に剛性と耐熱性が特に要求される場合には、ポリプロピレン成分 (C) がプロピレン単独重合体であることが好ましく、また、最終的な成形体または容器に耐衝撃性と透明性が特に要求される場合には、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～12 の α -オレフィンの共重合体であることが好ましい。

【0013】

ポリプロピレン成分 (C) は、その極限粘度 $[\eta]$ が、2.0～4.8 dL/g の範囲であることが好ましく、2.5～4.5 dL/g の範囲であることがより好ましくは、2.8～4.0 dL/g の範囲であることがさらに好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が 4.8 dL/g を超える場合、成形時の押出し不良や成形体の透明性の低下が起こることがある。また、極限粘度 $[\eta]$ が 2.0 dL/g 未満である場合、成形時の押出し不良や透明性の低下は起こりにくくなるものの、製品の剛性および耐衝撃性が低下することがある。

【0014】

共重合体エラストマー成分 (D) は、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～12 の α -オレフィンとの共重合体エラストマー成分である。共重合体エラストマー成分 (D) を構成する炭素数 4～12 の α -オレフィンとしては任意のものを使用でき、具体的には 1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。

但し、本発明において、共重合体エラストマー成分 (D) とは、プロピレンに由来する単位が 50～85 質量%のものをいう。さらに、プロピレンに由来する単位は好ましくは 55～85 質量%、さらに好ましくは 55～80 質量%である。プロピレンに由来する単位が 85 質量%を超えると低温での耐衝撃性が不十分となり、50 質量%未満では、透明性が低下したりヒートシール強度が低下したりすることがある。

【0015】

前記ポリプロピレン成分 (C) および共重合体エラストマー成分 (D) は、公知の方法により製造できる。具体的には、チーグラ-触媒やメタロセン触媒を用いてプロピレンを重合もしくはプロピレンとその他のオレフィンとを共重合することで製造することができ

る。ここで、チーグラー触媒としては、三塩化チタン系触媒やマグネシウム担持型触媒が挙げられる。さらに、マグネシウム担持型触媒としては、(a) チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分、(b) 有機アルミニウム化合物および (c) 電子供与性化合物から構成される触媒が挙げられる。これらの触媒は、例えば、特開昭 57-63310 号公報、特開昭 57-63311 号公報、特開昭 58-83006 号公報、特開昭 58-138708 号公報、特開昭 62-20507 号公報、特開昭 61-296006 号公報、特開平 2-229806 号公報、特開平 2-33103 号公報、特開平 2-70708 号公報などに記載されている。また、これらは各成分の製造に先立って少量のオレフィンを重ね合した予備重合触媒として使用しても良い。

【0016】

さらに、共重合エラストマー成分 (D) の製造では、本発明の範囲を満足するように製造できる製造条件であれば特に制限はないが、具体的には下記方法が例示される。

1. 上記触媒のうち、組成分布、立体規則性分布、あるいは分子量分布の比較的広い重合体を与える触媒を用いて (D) 成分を製造する方法。
2. 組成分布、立体規則性分布、あるいは分子量分布が比較的広くなるような条件で調製した上記触媒を用いて製造する方法。すなわち電子供与性化合物や有機アルミニウム化合物の使用量を変化させたり複数の電子供与性化合物を使用したりして調製した触媒を使用して (D) 成分を製造する方法。
3. 組成分布、立体規則性分布、あるいは分子量分布が比較的広くなる重合条件で製造する方法。すなわち、(イ) 多段重合により各段の温度、モノマー組成比などの重合条件を変化させて (D) 成分を製造する方法、(ロ) 得られる重合体の組成によって組成分布が変化することを利用し、目的の組成分布が得られるように共重合体エラストマーの組成を調節して (D) 成分を製造する方法。
4. メタロセン触媒等により得られた均一な組成分布を有しつつプロピレン含有量の異なる成分を複数混合する方法。

これらの方法により製造された (D) 成分を用いることで、後述するようにキシレン可溶分の組成分布が調節されたポリプロピレン樹脂組成物 (A) を容易に得ることができる。

【0017】

また、(C) 成分、(D) 成分の製造においては、ヘキサン、ヘプタン、灯油などの不活性炭化水素またはプロピレンなどの液化 α -オレフィン溶媒の存在下で行うスラリー重合、塊状重合、あるいは溶液重合や気相重合などの重合方法を採用できる。その重合は、室温から 200℃、好ましくは 30~150℃の温度範囲、0.2~5.0 MPa の圧力範囲で行われる。重合工程における反応器としては、当該技術分野で通常用いられるものを適宜利用でき、例えば、攪拌槽型反応器、流動床型反応器、循環式反応器が挙げられる。さらに、これらの反応器を用いた連続式、半回分式、回分式のいずれの方法で重合できる。また、重合時には、例えば、水素などを添加して得られる重合体の分子量を調節することができる。

【0018】

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) は、ポリプロピレン成分 (C) 50~80 質量%と共重合体エラストマー成分 (D) 50~20 質量%とを含有する。共重合体エラストマー成分 (D) の含有量が 20 質量%未満では耐衝撃性に劣り、50 質量%を超えると剛性及耐熱性に劣る。また、共重合体エラストマー成分 (D) の含有量は、耐衝撃性、剛性及び耐熱性に優れることから、好ましくは 45~20 質量%の範囲であり、さらに好ましくは 40~23 質量%の範囲である。

【0019】

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) は、そのメルトフローレート (以下、MFR と記すことがある。) が 0.1~15.0 g/10 分の範囲であり、成形体の透明性、剛性及び耐衝撃性の観点から好ましくは、0.5~10.0 g/10 分の範囲、さらに好ましくは 0.7~7.0 g/10 分の範囲である。MFR が 0.1 g/10 分未満である場合、押出機に

よる混練時あるいは成形時に各成分の分散不良や吐出不良を起こすことがあり、その結果として成形体の耐衝撃性、剛性あるいは透明性を低下させることがある。また、MFRが $15.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ を超える場合、耐衝撃性や透明性を低下させることがある。なお、本発明におけるMFRは、JIS K 7210に準拠し、 230°C 、荷重 21.18 N で測定した値である。

【0020】

また、ポリプロピレン樹脂組成物(A)は、通常、キシレン可溶分 X_s を20～50質量%含有する。キシレン可溶分 X_s の含有量は好ましくは20～45質量%の範囲であり、更に好ましくは23～40質量%の範囲である。

ここで、キシレン可溶分 X_s の割合は、次のようにして求める。

検体試料10gをオルトキシレン1Lに添加し、これを加熱しながら攪拌して沸騰温度(135°C 程度)まで昇温し、30分以上かけて検体試料を完全溶解させる。完全溶解を視認した後、攪拌しながら 100°C 以下になるまで放冷し、さらに 25°C に保った恒温槽にて2時間保持する。その後、析出した成分(キシレン不溶分 X_i)をろ紙によりろ別してろ液を得る。次いで、このろ液を温度 140°C で加熱しながら窒素気流($1 \text{ L}/\text{分}$ 程度)下でキシレンを溜去、乾燥することでキシレン可溶分 X_s を得る。その際、キシレン不溶分及びキシレン可溶分の乾燥は減圧下 60°C で1日行う。キシレン可溶分の割合は、(X_s の質量/検体試料の質量)で求められる。なお、キシレン可溶分は、樹脂組成物中の低分子物、非結晶性の分子などからなるものである。

【0021】

(I) キシレン可溶分中のプロピレン含量 F_p は50～80質量%であり、好ましくは60～80質量%である。特には、60質量%超かつ80質量%以下である。より好ましくは65～80質量%であり、さらにより好ましくは70～80質量%であり、最も好ましくは70～78質量%である。キシレン可溶分中のプロピレン含量が50質量%未満であると透明性が低下し、さらにはフィルムにした場合のヒートシール強度が低下することがある。また、プロピレン含量 F_p が80質量%を超えると低温での耐衝撃性が低下する。

【0022】

(II) キシレン可溶分の極限粘度 $[\eta]_{Xs}$ は $1.4 \sim 5.0 \text{ dL}/\text{g}$ の範囲であり、好ましくは $2.0 \sim 4.5 \text{ dL}/\text{g}$ の範囲、さらに好ましくは $2.5 \sim 4.0 \text{ dL}/\text{g}$ の範囲である。極限粘度 $[\eta]_{Xs}$ が $5.0 \text{ dL}/\text{g}$ を超えると、耐衝撃性は向上するものの透明性が低下する。また、極限粘度 $[\eta]_{Xs}$ が $1.4 \text{ dL}/\text{g}$ 未満であると耐衝撃性が低下する。

【0023】

(III) キシレン可溶分の極限粘度 $[\eta]_{Xs}$ とキシレン不溶分の極限粘度 $[\eta]_{Xi}$ の比($[\eta]_{Xs}/[\eta]_{Xi}$)は0.7～1.5の範囲であり、好ましくは0.7～1.3の範囲であり、さらに好ましくは0.8～1.2の範囲である。($[\eta]_{Xs}/[\eta]_{Xi}$)が0.7未満であると透明性は向上するものの低温での耐衝撃性が低下し、1.5を超えると透明性が低下する。

【0024】

ポリプロピレン樹脂組成物(A)のキシレン可溶分の屈折率は、 $1.470 \sim 1.490$ であることが好ましく、 $1.470 \sim 1.485$ であることがより好ましく、 $1.473 \sim 1.485$ であることが特に好ましい。キシレン可溶分の屈折率が 1.490 より大きいと透明性は向上するものの耐衝撃性が低下することがある。また、 1.470 未満であると耐衝撃性は向上するものの透明性が低下しやすくなる傾向にある。

ここで、キシレン可溶分の屈折率は次のようにして求める。

まず、キシレン可溶分をプレス成形機により 230°C で5分間予熱後、30秒間脱気し、 6 MPa で1分間加圧し、 30°C で3分間冷却して厚さ $50 \sim 80 \mu\text{m}$ のフィルムを得る。次いで、このフィルムからなる検体試料を常温で24時間放置した後、中間液としてサリチル酸エチルを用い、アタゴ社製アッペ屈折率計により 23°C でナトリウムD線に対する屈折率を測定する。

【0025】

また、キシレン可溶分の屈折率と同様の方法で求められるキシレン不溶分の屈折率は 1.490~1.510 であることが好ましく、1.493~1.505 であることがより好ましく、1.495~1.503 であることが特に好ましい。キシレン不溶分の屈折率が 1.490 より小さいと透明性および耐衝撃性は向上するものの剛性および耐熱性が低下することがある。また、1.510 より大きいと剛性及び耐熱性は向上するものの耐衝撃性は低下しやすくなる傾向にある。

【0026】

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) のキシレン可溶分 X_s において、(IV) 2 サイトモデルにより定義される高プロピレン含量成分のプロピレン含量 (P_p) は 60 質量%以上 95 質量%未満であり、好ましくは 65~90 質量%であり、より好ましくは 70~90 質量%である。また、低プロピレン含量成分のプロピレン含量 (P'_p) は 20 質量%以上 60 質量%未満であり、好ましくは 25~55 質量%であり、より好ましくは 30~50 質量%である。

【0027】

ポリプロピレン樹脂組成物 (A) のキシレン可溶分 X_s において、(V) 2 サイトモデルにより定義される高プロピレン含量成分のプロピレン含量 P_p と低プロピレン含量成分のプロピレン含量 P'_p 、高プロピレン含量成分の前記 F_p に占める割合 P_{f1} 、および低プロピレン含量成分の前記 F_p に占める割合 ($1 - P_{f1}$) が式 (1) および (2) を満たす。

$$P_p / P'_p \geq 1.90 \quad \dots (1)$$

$$2.00 < P_{f1} / (1 - P_{f1}) < 6.00 \quad \dots (2)$$

P_p / P'_p が 1.90 未満である場合、または $P_{f1} / (1 - P_{f1})$ が 2.00 以下である場合には、キシレン可溶分とキシレン不溶分との界面強度が低下するため、成形体をヒートシールして容器を作成する際のヒートシール強度が低下する。また、 $P_{f1} / (1 - P_{f1})$ が 6.00 以上であると、前記界面強度は向上するものの剛性や耐衝撃性が低下する。これらの式はキシレン可溶分の組成分布を表す指標であり、前記式 (1) は前記二つの活性点より生成する成分の組成差の尺度であり、前記式 (2) は前記二つの活性点より生成する成分の生成量についての尺度である。

【0028】

また、2 サイトモデルで求めた P_p 、 P'_p 、 P_{f1} においては、 P_p / P'_p が好ましくは下式 (3)、さらに好ましくは下式 (4) を満たす。

$$1.95 \leq P_p / P'_p \leq 2.40 \quad \dots (3)$$

$$1.95 \leq P_p / P'_p \leq 2.35 \quad \dots (4)$$

さらには、 $P_{f1} / (1 - P_{f1})$ が好ましくは下式 (5)、さらに好ましくは下式 (6)、を満たす。

$$2.50 \leq P_{f1} / (1 - P_{f1}) < 5.50 \quad \dots (5)$$

$$3.00 < P_{f1} / (1 - P_{f1}) < 5.00 \quad \dots (6)$$

【0029】

ここで、2 サイトモデルについては、H.N.CHENG、Journal of Applied Polymer Science, Vol. 35 p1639-1650(1988)にその定義が述べられている。すなわち、プロピレンを優先的に重合する活性点 (P) とエチレンを優先的に重合する活性点 (P') の 2 つを仮定し、この 2 つの活性点における反応確率、すなわち、プロピレン含量 P_p および P'_p と、プロピレンが優先的に重合する活性点 (P) の活性点全体に占める割合 P_{f1} をパラメータとし、表 1 の確率方程式を用い、実際の ^{13}C -NMR のスペクトルの相対強度とこの確率方程式が一致するように、上記 3 つのパラメータを最適化して求める。このようにして求めた P_p 、 P'_p および P_{f1} と、プロピレン含量 F_p は、次式 (7) の関係を満たす。

$$F_p = P_p \times P_{f1} + P'_p \times (1 - P_{f1}) \quad \dots (7)$$

【0030】

【表1】

シグナル	2サイトモデルの確率方程式
(1) S α α	$P_p^2 \times P_{f1} + P_p'^2 \times (1 - P_{f1})$
(2) S α γ	$(-2P_p^3 + 2P_p'^2) \times P_{f1} + (-2P_p'^3 + 2P_p'^2) \times (1 - P_{f1})$
(3) S α δ	$(2P_p^3 - 4P_p'^2 + 2P_p') \times P_{f1} + (2P_p'^3 - 4P_p'^2 + 2P_p') \times (1 - P_{f1})$
(4) T δ δ	$(P_p^3 - 2P_p'^2 + P_p') \times P_{f1} + (P_p'^3 - 2P_p'^2 + P_p') \times (1 - P_{f1})$
(5) S γ γ + T β δ	$(P_p^4 - 4P_p^3 + 3P_p'^2) \times P_{f1} + (P_p'^4 - 4P_p'^3 + 3P_p'^2) \times (1 - P_{f1})$
(6) S γ δ	$(-2P_p^4 + 6P_p^3 - 6P_p'^2 + 2P_p') \times P_{f1} + (-2P_p'^4 + 6P_p'^3 - 6P_p'^2 + 2P_p') \times (1 - P_{f1})$
(7) S δ δ	$(P_p^4 - 5P_p^3 + 9P_p'^2 - 7P_p' + 2) \times P_{f1} + (P_p'^4 - 5P_p'^3 + 9P_p'^2 - 7P_p' + 2) \times (1 - P_{f1})$
(8) T β β	$P_p^3 \times P_{f1} + P_p'^3 \times (1 - P_{f1})$
(9) S β δ	$(2P_p^3 - 4P_p'^2 + 2P_p') \times P_{f1} + (2P_p'^3 - 4P_p'^2 + 2P_p') \times (1 - P_{f1})$
(10) S β β	$(-P_p^3 + 2P_p'^2) \times P_{f1} + (-P_p'^3 + P_p'^2) \times (1 - P_{f1})$

【0031】

以下、プロピレンーエチレン共重合体エラストマーの場合を例に挙げて2サイトモデルについて説明する。

図1は典型的なプロピレンーエチレン共重合体エラストマーの¹³C-NMRスペクトルであり、スペクトルは連鎖分布（エチレンとプロピレンの並び方）の違いで10個の異なるピークを与える。この連鎖の名称はMacromolecules, Vol. 10, p536-544(1977)に述べら

れており、図2のように命名されている。このような連鎖は共重合の反応機構を仮定すると、反応確率の積として表すことができる。したがって、全体のピーク強度を1にしたときの各(1)～(10)のピークの相対強度は、反応確率および各サイトの存在比をパラメータとしたベルヌーイ(Bernoulli)統計による確率方程式として表現することができる。例えば、(1) $S_{\alpha\alpha}$ の場合は、プロピレン単位を記号P、エチレン単位を記号Eとすると、これを取りうる連鎖は[PPPP]、[PPEE]、[EPEE]の3通りであり、これらをそれぞれ反応確率で表し、足し合わせる。残りの(2)～(10)のピークについても同様な方法で式をたて、これら10個の式と実際測定したピーク強度とが最も近くなるようにパラメータ、すなわち前記 P_p 、 P'_p および P_{f1} を最適化することにより求めることができる。最適化に際しては、最小自乗法によりピーク強度の測定値と表1に示す各式より得られる理論値との残差が 1×10^{-5} 以下となるまで回帰計算を行う。

【0032】

次に、ポリプロピレン樹脂組成物(A)の製造方法について述べる。ポリプロピレン樹脂組成物(A)の製造方法としては特に制限はなく、例えば、(C)成分と(D)成分とをブレンドして製造するブレンド法、重合の際に多段重合で製造する重合法、重合法及びブレンド法を併用する方法などの公知の方法を採用できる。

例えば、ブレンド法では、(C)成分と(D)成分とをリボンブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサーなどを用いて混合した後、 $170 \sim 280^\circ\text{C}$ 、好ましくは $190 \sim 260^\circ\text{C}$ の温度でニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー、単軸あるいは二軸押出機などを用いて溶融混練してポリプロピレン樹脂組成物(A)を得る。

また、重合法においては、(C)成分と(D)成分とを多段重合方法により一つの重合容器内で製造してもよい。さらには、重合法及びブレンド法を併用して(C)成分と(D)成分とを多段重合方法により一つの重合系内で製造した後、(C)成分及び/又は(D)成分をさらに添加してもよい。

上記ポリプロピレン樹脂組成物(A)の製造方法のうち、透明性がより優れることから重合法を採用することが好ましい。

【0033】

また、上記ポリプロピレン樹脂組成物(A)の製造方法において、製造条件と前記(I)～(V)の要件の関係を、重合法を採用する場合を例示して述べる。重合法においては、水素、プロピレン、並びに、エチレン及び/又は炭素数4～12の α -オレフィンのモノマーを混合原料として用いる。

(I) F_p は、混合原料中のプロピレン含量を高めることによって、より高い方向に変化する。

(II) $[\eta]_{xs}$ は、混合原料中の水素含量を低下させることにより、より高い方向に変化する。

(III) $([\eta]_{xs}/[\eta]_{xi})$ においては、 $[\eta]_{xi}$ は主に(C)成分に由来するものであるため、(C)成分の重合時に、混合原料中の水素濃度を低下させることにより $[\eta]_{xi}$ はより高い方向に変化する。

$[\eta]_{xs}$ は主に(D)成分に由来するものであるため、(D)成分の重合時に、混合原料中の水素濃度を低下させることにより $[\eta]_{xs}$ はより高い方向に変化する。

したがって、(C)成分及び(D)成分の重合時に、混合原料中の水素濃度を変化させることによって $([\eta]_{xs}/[\eta]_{xi})$ を調整することができる。

(IV) (V) 2サイトモデルにより定義される P_p 、 P'_p 及び P_{f1} と重合時の混合原料中の組成比との関係を述べる。

混合原料中のプロピレン含量を高めることによって、 P_p は大きくなる方向に変化し、 P'_p はほぼ一定かやや大きくなる方向に変化する。また、 P_p/P'_p の値はほぼ一定かやや小さくなる方向に変化する。

また、混合原料中のプロピレン含量を高めることによって、 P_{f1} は、より大きな方向に変化するため、結果的に、 $P_{f1}/(1-P_{f1})$ の値は大きくなる方向に変化する。

【0034】

エチレン系共重合体(B)は、エチレンと少なくとも1種の炭素数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体(B)がポリプロピレン樹脂組成物(A)に含まれることにより、(A)成分単独であるよりも透明性が向上する。

エチレン系共重合体(B)を構成する炭素数4以上の α -オレフィンとしては、例えば、ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは1種でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。(B)成分としては、具体的には、エチレン・ブテンランダム共重合体、エチレン・ヘキセンランダム共重合体、エチレン・オクテンランダム共重合体等が挙げられ、これらのうち、耐衝撃性に優れることから、エチレン・ブテンランダム共重合体が好ましい。

【0035】

エチレン系共重合体(B)の密度は、通常、 $0.870 \sim 0.905 \text{ g/cm}^3$ であり、好ましくは $0.880 \sim 0.900 \text{ g/cm}^3$ である。密度が上記範囲外のエチレン系共重合体を使用すると、ポリプロピレン系成形体を滅菌した後に、透明性が低下することがある。

エチレン系共重合体(B)のMFR(JIS K 7210に準拠し、 190°C 、荷重21.18Nで求めた値)は、通常、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。 0.1 g/10分 未満では成形性が低下しやすくなり、 20 g/10分 を超えると耐衝撃性が低下しやすくなる。

【0036】

エチレン系共重合体(B)に該当する具体的な市販品としては、タフマー(三井化学(株))、EBM(JSR(株))、エンゲージ(ダウケミカル日本(株))、エクセレン(住友化学工業(株))等が挙げられる。

【0037】

上述した(A)成分と(B)成分とを含有する熱可塑性樹脂組成物において、ポリプロピレン樹脂組成物(A)とエチレン系共重合体(B)との配合割合は、通常、(A)成分:(B)成分が $90:10 \sim 40:60$ であり、好ましくは $80:20 \sim 50:50$ 、より好ましくは $70:30 \sim 50:50$ である。その配合割合が上記範囲外であると、耐傷付き性、耐衝撃性、透明性が不足することがある。

【0038】

また、熱可塑性樹脂組成物においては、キシレン可溶分の屈折率が $1.480 \sim 1.495$ であることが好ましく、 $1.480 \sim 1.490$ であることがより好ましい。キシレン可溶分の屈折率が上記範囲であれば耐衝撃性、透明性が共に優れる。また、熱可塑性樹脂組成物のキシレン可溶分の屈折率が 1.480 未満または 1.495 を超えると透明性が低下する傾向にある。なお、熱可塑性樹脂組成物のキシレン可溶分の屈折率は、エチレン系共重合体(B)に密度の高いものを用いると高くなり、エチレン系共重合体(B)に密度を低くすれば低くなる。

【0039】

熱可塑性樹脂組成物中のキシレン可溶分量は、 $20 \sim 70$ 質量%であることが好ましい。キシレン可溶分量が 20 質量%未満であると、低温の衝撃強度が不足しがちであり、 70 質量%より多いと耐熱性が不十分になることがある。熱可塑性樹脂組成物中のキシレン可溶分量は、(B)成分及び/又は(D)成分の量が増すと多くなる。

【0040】

また、熱可塑性樹脂組成物においては、プロピレン樹脂組成物(A)のMFR(MFR_A)とエチレン系共重合体(B)のMFR(MFR_B)との比(MFR_A/MFR_B)が $0.3 \sim 3.0$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 2.5$ であることがより好ましく、 $0.3 \sim 2.0$ が特に好ましい。そのMFR比が 0.3 未満であると、低温での耐衝撃性が不足する傾向にあり、 3.0 以上であると、フィルムにフィッシュアイが発生して外観が損なわれやすくなる。

【0041】

熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で他の重合体を配合できる。熱可塑性樹脂組成物に配合できる他の重合体の具体例としては、例えば、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、スチレンーブタジエンエラストマー及びその水添物等の各種スチレン系エラストマー、プロピレンと炭素数4個以上の α -オレフィンとのランダム共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸(エステル)との共重合体並びにオレフィン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これら他の重合体の含有割合は、熱可塑性樹脂組成物100質量%中の40質量%未満であることが好ましい。

【0042】

熱可塑性樹脂組成物の製造方法としては、(A)成分と(B)成分と必要に応じて他の重合体とを成形前に押出し機を使用して混練する方法(メルトブレンド)、(A)成分と(B)成分とをペレット同士でブレンドする方法(ドライブレンド)が挙げられる。メルトブレンドでは、溶融混練されたペレットを成形に供し、ドライブレンドでは、ブレンド後そのまま成形に供する。これらの方法の中でも、耐衝撃性に優れる点でメルトブレンドが好ましい。

【0043】

ポリプロピレン系成形体において、多層のものとしては、熱可塑性樹脂組成物からなる層と、ポリオレフィン系樹脂からなる層とを有するものであってもよい。このような層構成にすることで、目的の物性を有する成形体を得やすい。

ここで、ポリオレフィン系樹脂としては、上記ポリプロピレン樹脂組成物(A)もしくはポリエチレン系樹脂が好ましく、低温での衝撃強度が高いことから、ポリエチレン系樹脂がより好ましい。

【0044】

ポリオレフィン系樹脂からなる層をなすポリプロピレン樹脂組成物(A)には、差し支えない範囲でエラストマーを添加できる。エラストマーとしては、具体的にはエチレン・ α -オレフィンエラストマー、水添スチレン系エラストマー等を添加できる。それらの市販品としては、タフマー(三井化学(株))、EBM(JSR(株))、エンゲージ(ダウケミカル日本(株))、エクセレン(住友化学工業(株))、ダイナロン(JSR(株))、セプトン((株)クラレ)、タフテック(旭化成(株))、クレイトン(シェルジヤパン(株))等が挙げられる。

【0045】

また、ポリオレフィン系樹脂からなる層をなすポリエチレン系樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)から選ばれる。但し、HDPE以外のポリエチレン系樹脂では、耐熱性の観点からHDPEを含むことが好ましい。

【0046】

ここで、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、エチレンと炭素数3~12の α -オレフィンとからなる直鎖状の共重合体である。直鎖状低密度ポリエチレンを構成する α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等が挙げられる。

また、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)の密度は、通常、 $0.905 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.905 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ である。密度が 0.905 g/cm^3 未満であると、フィルム同士でブロッキングしやすくなり、 0.940 g/cm^3 を超えると透明性が不足する傾向がある。

また、直鎖状低密度ポリエチレンのMFR(JIS K 7210に準拠し、 190°C 、荷重21.18Nで求めた値)は、通常、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ である。 0.1 g/10分 未満では成形性が低下する傾向にあり、 2.0 g/10分 を超えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

この直鎖状低密度ポリエチレンを製造する際に使用される重合触媒としては特に限定は

ないが、チグラ-ナッタ触媒あるいはメタロセン触媒等が好適である。

【0047】

高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) とは、従来公知の方法、例えば高圧ラジカル重合により製造されたエチレン単独の重合体もしくはエチレンと少量の他の重合性モノマー (例えば酢酸ビニルなど) との共重合体である。

高圧法低密度ポリエチレンの密度は、通常、 $0.905 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、好ましくは $0.910 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ である。

高圧法低密度ポリエチレンの MFR (JIS K 7210 に準拠し、 190°C 、荷重 21.18 N で求めた値) は、通常、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。 0.1 g/10分 未満では成形性が低下する傾向にあり、 20 g/10分 以下を超えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0048】

高密度ポリエチレン (HDPE) とは、エチレンと炭素数 $3 \sim 12$ の α -オレフィンとからなる共重合体である。高密度ポリエチレンを構成する α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等が挙げられる。

また、高密度ポリエチレンの密度は、通常、 0.945 g/cm^3 以上であり、好ましくは 0.950 g/cm^3 以上である。密度が 0.945 g/cm^3 未満では、耐熱性が低下する傾向にある。

高密度ポリエチレンの MFR (JIS K 7210 に準拠し、 190°C 、荷重 21.18 N で求めた値) は、通常、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。MFR が 0.1 g/10分 未満では成形性が低下する傾向にあり、 20 g/10分 以下では耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0049】

HDPE 以外のポリエチレン系樹脂が HDPE を含有する場合には、耐熱性の面から、HDPE の含有量が 15 質量% 以上であることが好ましい。また、耐熱性を重視する場合には、ポリエチレン系樹脂が実質的に HDPE のみであることがより好ましい。

【0050】

ポリプロピレン系成形体の全体厚みは特に限定されず、必要に応じて適宜定めればよいが、好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ である。全体の厚みが上記範囲内であれば、透明性、柔軟性により優れる。

また、多層である場合には、耐熱性、透明性、耐衝撃性の点から、熱可塑性樹脂組成物の厚みが 40% 以上であることが好ましい。さらに、3層の場合の好ましい厚み比は、第1層：中間層：第2層 = $1 \sim 30 : 40 \sim 98 : 1 \sim 30$ (ただし、全体の合計を 100 とする) の範囲であることが好ましい。

【0051】

この成形体は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば他の樹脂からなる層を適宜有しても良い。他の樹脂の具体的としては、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、ポリプロピレン単独重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、6-ナイロンや6, 6-ナイロン等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル等が挙げられる。

また、この成形体を構成する樹脂には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で添加剤を適宜添加しても構わない。具体的な添加剤としては、例えば、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、有機あるいは無機系の顔料、紫外線吸収剤、分散剤などが挙げられる。

【0052】

ポリプロピレン系成形体の製造方法としては特に限定されないが、例えば、水冷式又は空冷式押出の単層もしくは多層インフレーション法、単層もしくは多層の押出Tダイ法、ドライラミネーション法、押出ラミネーション法などによって、単層、多層、積層フィル

ム又はシートを製造する方法が挙げられる。これらの中で、目的の成形体を得やすいことから、水冷式共押出多層インフレーション成形法又は共押出多層Tダイ成形法を採用することが好ましい。特に、水冷式共押出多層インフレーション成形法を採用した場合には、透明性、衛生性等の点で多くの利点を有する。

また、ポリプロピレン系成形体の製造方法として、単層もしくは多層中空成形法により成形して単層もしくは多層中空成形体を製造する方法が挙げられる。

さらに、ポリプロピレン系成形体に、無機化合物の蒸着層などを積層してもよい。

【0053】

以上説明したポリプロピレン系成形体にあつては、熱可塑性樹脂組成物からなる層を有する単層あるいは多層の成形体であつて、熱可塑性樹脂組成物は、上記要件を満たす特定のポリプロピレン樹脂組成物 (A) 及びエチレンと少なくとも1種の炭素数4以上の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体 (B) を含むので、耐熱性、透明性、耐衝撃性、柔軟性、耐ブロッキング性のいずれもが優れる。

【0054】

<容器>

次に、本発明の容器について説明する。本発明の容器は、上記ポリプロピレン系成形体よりなるものであり、例えば、ポリプロピレン系成形体であるチューブの開口部の1方をヒートシールしたものの、シートまたはフィルムを少なくとも2枚重ね、その端縁の3方もしくは4方をヒートシールしたものの、中空成形体そのものである。

【0055】

容器が多層である場合、その最内層は、本発明における熱可塑性樹脂組成物からなる層、ポリプロピレン樹脂組成物 (A) からなる層及びポリエチレン系樹脂を含有する層が好ましく、とりわけ衛生面、耐ブロッキング性、耐熱性の点からポリエチレン系樹脂を含有する層がより好ましい。

ポリエチレン系樹脂を含有する層は、HDPEを15質量%以上含有していることが好ましく、さらに121℃高圧蒸気滅菌時の耐熱性及び耐ブロッキング性に優れることから、実質的にHDPEのみからなる層が好ましい。ここで、実質的としたのは、重合等に用いた触媒、添加剤などが微量含まれていることがあるためである。

また、実質的にHDPEのみからなる最内層と、最内層に隣接する本発明における熱可塑性樹脂組成物からなる層とを有する容器は、内容物入りの容器が落下したときなどヒートシール部に過大な力が加わった際に、ヒートシール部端部が層間で剥離してしまうおそれがあるが、実質的にHDPEのみからなる層と本発明における熱可塑性樹脂組成物からなる層との間に、直鎖状低密度ポリエチレンなどからなる接着層を設ければ、層間剥離を抑えることができ、内圧に対して強い好ましい容器になる。

【0056】

また、容器が多層である場合、その最外層は、ポリプロピレン樹脂組成物 (A)、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体もしくはポリエチレン系樹脂が好ましい。

このプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4~12の α -オレフィンとからなるランダム共重合体である。プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体を構成する α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。このプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体においては、これらの α -オレフィンを1種又は2種以上組み合わせ使用することができる。

また、最外層がポリエチレン系樹脂からなる場合には、耐熱性の面から、ポリエチレン系樹脂中にHDPEを15質量%以上含有することが好ましく、さらに、ポリエチレン系樹脂は実質的にHDPEのみからなることがより好ましい。

【0057】

また、耐熱性を重視した場合には、最外層は、ポリプロピレン樹脂組成物 (A) もしくはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体が好ましく、さらには、耐熱性及び耐ブロッキング性を重視した場合には、ポリプロピレン樹脂組成物 (A) がより好ましい。一

方、低温衝撃性、耐ブロッキング性、フィルムの耐傷付き性を重視すると、最外層は実質的にHDPEのみからなることが好ましい。

【0058】

最外層がポリプロピレン樹脂組成物(A)もしくはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなる場合、差し支えない範囲でエラストマーを添加してもよい。エラストマーとしては、例えば、エチレン・ α -オレフィンエラストマー、水添スチレン系エラストマー等が挙げられる。エラストマーとしては、上述したものを使用できる。

【0059】

この容器を構成する樹脂には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の樹脂や添加剤を適宜配合しても良い。他の樹脂や添加剤としては、熱可塑性樹脂組成物に配合できる他の重合体からなる樹脂、ポリプロピレン系成形体を構成する樹脂に添加できる添加剤と同じものを利用できる。但し、内容液への溶出の面から、最内層をなす樹脂には添加剤を添加しない方が好ましい。

さらに、容器表面には、無機化合物の蒸着層などが積層されていてもよい。

【0060】

[医療用容器]

本発明の容器は、医療用物質を収納する医療用容器として好適に利用できる。この医療用容器は上記容器を使用しているため、121℃滅菌処理可能な耐熱性があり、滅菌処理後の透明性、耐衝撃性に優れている。

ここで、医療用物質としては、例えば、生理食塩水、電解質液、デキストラン製剤、マンニトール製剤、糖類製剤、アミノ酸製剤などの輸液、赤血球、血小板、血漿などの血液成分が挙げられる。

また、この医療用容器は用途に応じて、医療用物質を収納する室が2室以上を有していてもよい。このような2室以上有する医療用複室容器では、加水分解や配合による変化により使用直前まで溶解または混合できない2種類以上の上記医療用物質を、剥離可能な接着部もしくはクランプ、連通可能な仕切部材等により仕切りされた別々の収納室で保存し、使用時に接着部を剥離もしくはクランプを外す、仕切部材を連通させる等によって、複数の医療用物質を密封された状態で且つ異物を発生することなく混合できる。

【0061】

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

<ポリプロピレン樹脂組成物(A)>

下記にポリプロピレン樹脂組成物の製造例を示す。以下の製造例1～5では、多段重合の第1段目で(C)成分を製造し、引き続き第2段目で(D)成分を製造する。

(製造例1:PB-1の製造)

重合触媒の調製

無水塩化マグネシウム56.8gを、無水エタノール100g、出光興産(株)製のワセリンオイル「CP15N」500mlおよび信越シリコン(株)製のシリコン油「KF96」500ml中、窒素雰囲気下、120℃で完全に溶解させた。この混合物を、特殊機化工業(株)製のTKホモミキサーを用いて120℃、5000回転/分で2分間攪拌した。攪拌を保持しながら、2リットルの無水ヘプタン中に0℃を超えないように移送して、白色固体を得た。この白色固体を無水ヘプタンで十分に洗浄し室温下で真空乾燥し、さらに窒素気流下で部分的に脱エタノール化した。得られた $MgCl_2 \cdot 1.2C_2H_5OH$ の球状固体30gを無水ヘプタン200ml中に懸濁させた。0℃で攪拌しながら、四塩化チタン500mlを1時間かけて滴下した。次に、加熱を始めて40℃になったところで、フタル酸ジイソブチル4.96gを加えて、100℃まで約1時間で昇温させた。100℃で2時間反応させた後、熱時ろ過にて固体部分を採取した。その後、この反応物に四塩化チタン500mlを加え攪拌させた後、120℃で1時間反応させた。反応終了後、再度、熱時ろ過にて固体部分を採取し、60℃のヘキサン1.0リットルで7回

、室温のヘキサン 1.0 リットルで 3 回洗浄して重合触媒を得た。得られた重合触媒成分中のチタン含有率を測定したところ、2.36 質量%であった。

【0062】

1) 予備重合

窒素雰囲気下、3 リットルのオートクレーブ中に、*n*-ヘプタン 500 ml、トリエチルアルミニウム 6.0 g、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.99 g、上記重合触媒 10 g を投入し、0~5℃の温度範囲で 5 分間攪拌した。次に、重合触媒 1 g 当たり 10 g のプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0~5℃の温度範囲で 1 時間予備重合した。このようにして得られた予備重合触媒を *n*-ヘプタン 500 ml で 3 回洗浄して以下の重合に使用した。

2) 本重合

第 1 段目: (C) ポリプロピレン成分の製造

窒素雰囲気下、内容積 60 リットルの攪拌機付きオートクレーブに上記の方法で調製された予備重合触媒 2.0 g、トリエチルアルミニウム 11.4 g、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 1.88 g を入れ、次いでプロピレン 18 kg、プロピレンに対して 5000 mol ppm になるように水素を供給し、70℃まで昇温させて 1 時間重合した。1 時間後、未反応のプロピレンを除去し、重合を終結させた。

第 2 段目: (D) プロピレン-エチレン共重合体エラストマーの製造

上記のごとく、第 1 段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度 75℃でエチレン/プロピレン=26/74 (質量比) の混合ガスを 2.2 Nm³/時間で供給すると共に、水素を、エチレン、プロピレン及び水素の合計量に対して 40,000 mol ppm になるように供給し、60 分間重合した。その後、未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、6.6 kg の重合体を得られた。

【0063】

(製造例 2: PB-2 の製造)

第 2 段目: (D) プロピレン-エチレン共重合体エラストマーの製造において水素供給量を 20,000 mol ppm にしたこと以外は製造例 1 と同様にして重合した。その結果、5.8 kg の重合体を得られた。

(製造例 3: PB-3 の製造)

第 2 段目の重合において、水素供給量を 30,000 mol ppm にして 45 分間重合したこと以外は製造例 1 と同様にして重合した。その結果、6.1 kg の重合体を得られた。

(製造例 4: PB-4 の製造)

エチレン/プロピレン混合ガスの質量比を 50/50 としたこと以外は製造例 1 と同様にして重合した。

(製造例 5: PB-5 の製造)

エチレン/プロピレン混合ガスの質量比を 38/62 としたこと以外は製造例 1 と同様にして重合した。

【0064】

このように製造した (A) 成分の物性値を表 2 に示す。なお、表 2 の諸物性の測定方法は次の通りである。

メルトフローレート (MFR) の測定:

JIS K 7210 に準拠し、温度 230℃、荷重 21.18 N の条件で測定した。

¹³C-NMR の測定 (P_p、P'_p および P_{f1} の算出):

日本電子製の JNM-GSX400 により測定し (測定モード: プロトンデカップリング法、パルス幅: 8.0 μs、パルス繰り返し時間: 3.0 s、積算回数: 10000 回、測定温度: 120℃、内部標準: ヘキサメチルジシロキサン、溶媒: 1,2,4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆ (容量比 3/1)、試料濃度: 0.1 g/ml)、得られたデータを 2 サイトモデルによる統計解析を行い P_p、P'_p および P_{f1} を求めた。

キシレン可溶分量 X_s の測定:

検体試料 10 g をオルトキシレン 1 L に添加し、これを加熱しながら攪拌して沸騰温度 (135℃程度) まで昇温し、30 分以上かけて検体試料を完全溶解させた。完全溶解を視認した後、攪拌しながら 100℃以下になるまで放冷し、さらに 25℃に保った恒温槽にて 2 時間保持した。その後、析出した成分 (キシレン不溶分 X_i) をろ紙によりろ別してろ液を得た。次いで、このろ液を温度 140℃で加熱しながら窒素気流 (1 L/分程度) 下でキシレンを溜去、乾燥することでキシレン可溶分 X_s を得た。その際、キシレン不溶分及びキシレン可溶分の乾燥は減圧下 60℃で 1 日行った。キシレン可溶分 X_s 含有量は、(X_s の質量 / 検体試料の質量) $\times 100$ で求められる。

プロピレン含量 F_p の測定:

前記 ^{13}C -NMR の結果をもとに算出した。

極限粘度 $[\eta]$ の測定:

デカリン中、135℃において測定した。

屈折率の測定:

キシレン可溶分 X_s およびキシレン不溶分 X_i について、それぞれ厚さ 50~80 μm のフィルムをプレス成形 (230℃で 5 分予熱、30 秒脱気、6 MPa で 1 分間加圧、30℃のプレスで 3 分間冷却) により製造した。得られたフィルムを常温にて 24 時間状態調整を行った後、中間液としてサリチル酸エチルを用いアタゴ社製アッペ屈折計で測定した。

【0065】

【表2】

(C)	エチレン含量 (質量%)	PB-1	PB-2	PB-3	PB-4	PB-5
1段目	構成量 (質量%)	0	0	0	0	0
(D)	プロピレン含量 (質量%)	70	70	75	80	70
2段目	プロピレン含量 (質量%)	70.0	70.0	65.0	44.0	57.0
	構成量 (質量%)	30	30	25	20	30
	メルトフローレート (g/10分)	1.2	0.8	1.0	2.5	1.1
キシレン可溶分含有量	(質量%)	29.6	26.2	23	17.3	26.5
	$[\eta]_{xi}$	3.6	3.6	3.5	2.6	3
X_i	屈折率	1.503	1.503	1.503	1.503	1.503
	$[\eta]_{xs}$ (dL/g)	3.3	4.3	3.6	4.5	3.2
X_s	P_p (質量%)	81.8	82.5	80.5	67.6	74.4
	P'_p (質量%)	36.7	37.3	42.4	37.6	38.1
	(P_p/P'_p)	2.23	2.21	1.90	1.80	1.95
	$P_{fi}/(1-P_{fi})$	4.72	3.97	3.22	1.80	1.75
	屈折率	1.479	1.479	1.479	1.469	1.473
$[\eta]_{xs}/[\eta]_{xi}$	プロピレン含量 F_p (質量%)	73.9	73.4	71.5	57.0	61.2
		0.92	1.19	1.03	1.73	1.07

【0066】

(A) 成分以外で用いた樹脂を以下に示す。なお、以下において、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体及びスチレン系エラストマーのMFRはJIS K 7210に準拠して、温度230℃、荷重21.18Nの条件で測定した。また、エチレン系共重合体及びポリエチレン系樹脂のMFRについてはJIS K 7210に準拠して、温度190℃、荷重21.18Nの条件で測定した。

<プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体>

PR-1; PB222A (サンアロマー (株) 製、MFR 0.8 g/10分、密度 0.90 g/cm³)

<エチレン系共重合体>

ER-1; エチレン-1-ブテン共重合体 (JSR (株) 製 EBM2021P) : MFR 1.3 g/10分、密度 0.88 g/cm³)

ER-2; エチレン-1-ブテン共重合体 (三井化学 (株) 製タフマー A20090): MFR 18 g/10 分、密度 0.89 g/cm³

ER-3; エチレン-1-ブテン共重合体 (JSR (株) 製 EBM3021P): MFR 1.3 g/10 分、密度 0.86 g/cm³

ER-4; エチレン-1-ヘキセン共重合体 (デュポンダウエラストマー (株) 製エンゲージ 8480): MFR 1.0 g/10 分、密度 0.902 g/cm³

<ポリエチレン系樹脂>

直鎖状低密度ポリエチレン

LL-1; MFR 1.3 g/10 分、密度 0.921 g/cm³

高密度ポリエチレン

HD-1; MFR 3.5 g/10 分、密度 0.955 g/cm³

<その他>

スチレン系エラストマー (JSR (株) 製ダイナロン 2320P、MFR 3.5 g/10 分)

【0067】

<実施例 1>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

70 質量部の PB-1 と 30 質量部の ER-1 とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて溶融混練して組成物ペレット (組成物 1) を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得たペレットを使用し、単層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度 230℃で、全厚み 230 μm のフィルムを成形した。このフィルムの構成について表 4 に示す。

(試料の作製)

上記のようにして得たフィルムを長さ 20 cm、幅 20 cm にカットし、その 2 枚を重ね合わせ、その端縁の 3 方をシールしたのち内部に水 500 ml を入れ、残る 1 方をシールして容器を作製した。その後、121℃、20 分高圧蒸気滅菌処理を行った。但し、耐ブロッキング性の評価用の容器については、水を入れずに、容器内部に空気が残らない様に内層同士を密着させた状態で残る 1 方をシールした後に 121℃、20 分高圧蒸気滅菌処理を行った。

【0068】

(各種物性の測定)

以下の各種物性測定結果を表 3 及び表 5 に示す。

[キシレン可溶分含有量]

発明を実施するための最良の形態の欄に記載した方法で測定した。

[屈折率]

発明を実施するための最良の形態の欄に記載した方法で測定した。

[耐熱性]

滅菌処理後の容器の外観を目視で評価して以下のように判定した。

○: 変形せず、シワが無い。

×: 変形し、シワが多い。

[耐衝撃性]

滅菌処理後の容器を 4℃に冷却し、高さ 100 cm から 5 個を水平にして固い床に落下させて破袋した個数を調べた。

[透明性]

滅菌処理後の容器について、日本薬局方 14 改、プラスチック性医薬品容器試験法の透明性試験に準じて日立社製 U-3300 を使用して光線透過率を測定した。

[耐ブロッキング性]

滅菌処理後の容器を、23℃、24 時間放置し、内面同士を引き剥がす際の剥離に必要な力の程度を以下のように判定した。

○: 容易に剥がれる。

×: 剥がれない。

【0069】

【表3】

組成物	ポリプロピレン樹脂組成物 (A)			エチレン系共重合体 (B)			熱可塑性樹脂組成物		
	種類	組成比 (%)	MFR (g/10分)	種類	組成比 (%)	MFR (g/10分)	合計Xs (%)	屈折率	MFR比
組成物1	PB-1	70	1.2	ER-1	30	1.3	51.0	1.486	0.9
組成物2	PB-3	97	1	ER-3	3	1.3	26.1	1.479	0.8
組成物3	PB-2	45	0.8	ER-4	55	1.0	67.2	1.496	0.8
組成物4	PB-1	70	1.2	ER-2	30	18.0	51.0	1.488	0.1
組成物5	PB-2	80	0.8	ER-1	20	1.3	41.0	1.484	0.6
組成物6	PB-4	100	2.5	-	-	-	17.9	-	-
組成物7	PB-5	80	1.1	ER-1	20	1.3	42.1	1.481	0.8
組成物8	PB-4	85	2.5	ER-1	15	1.3	30.1	1.480	1.9

【0070】

【表 4】

	内層				中間層	厚み	外層				厚み (μm)	トータル 厚み (μm)
	材料	組成比 (部)	材料	組成比 (部)			材料	組成比 (部)	材料	組成比 (部)		
実施例1	—	—	—	—	組成物1	230	—	—	—	—	—	230
実施例2	HD-1	100	—	—	組成物2	200	HD-1	100	—	—	15	230
実施例3	HD-1	30	LL-1	70	組成物3	200	HD-1	100	—	—	15	230
実施例4	HD-1	100	—	—	組成物4	200	PB-1	80	ER-1	20	15	230
実施例5	HD-1	50	LL-1	50	組成物5	200	PR-1	80	2320P	20	15	230
比較例1	—	—	—	—	組成物6	230	—	—	—	—	—	230
比較例2	HD-1	100	—	—	組成物7	200	PB-1	80	ER-1	20	15	230
比較例3	HD-1	10	LL-1	90	組成物8	200	HD-1	—	—	—	15	230

【0071】

【表 5】

	物性			
	透明性 (%)	耐熱性	ブロッキング	落袋強度
実施例1	77	○	○	0/5
実施例2	64	○	○	0/5
実施例3	73	○	○	0/5
実施例4	66	○	○	0/5
実施例5	78	○	○	0/5
比較例1	34	○	○	5/5
比較例2	51	○	○	0/5
比較例3	47	×	×	2/5

【0072】

<実施例2>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

97質量部のPB-3と3質量部のER-1とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練して組成物ペレット(組成物2)を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得た組成物2からなる層を中間層とし、内層にHD-1からなる層、外層にHD-1からなる層が配置するように、3層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度230℃で全厚み230 μ mの3層フィルムを成形した。その際、内層及び外層の厚みをともに15 μ mとした。このフィルムの構成について表4に示す。

(試料の作製)と(各種物性の測定)は実施例1と同様に実施した。

【0073】

<実施例3>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

45質量部のPB-2と55質量部のER-4とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練して組成物ペレット(組成物3)を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得た組成物3からなる層を中間層とし、内層に予め30質量部のHD-1と70質量部のLL-1とをヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練した組成物からなる層、外層にHD-1からなる層が配置するように、3層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度230℃で全厚み230 μ mのフィルムを成形した。その際、内層及び外層の厚みをともに15 μ mとした。このフィルムの構成について表4に示す。

(試料の作製)と(各種物性の測定)は実施例1と同様に実施した。

【0074】

<実施例4>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

70質量部のPB-1と30質量部のER-2とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練して組成物ペレット(組成物4)を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得た組成物4からなる層を中間層とし、内層にHD-1からなる層、外層に予め80質量部のPB-1と20質量部ER-1とをヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練した組成物からなる層が配置するように、3層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度230℃で全厚み230 μ mのフィルムを成形した。その際、内層及び外層の厚みをともに15 μ mとした。このフィルムの構成について表4に示す。

(試料の作製)と(各種物性の測定)は実施例1と同様に実施した。

【0075】

<実施例5>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

80質量部のPB-2と20質量部のER-1とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練して組成物ペレット(組成物5)を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得た組成物5からなる層を中間層とし、内層に予め50質量部のHD-1と50質量部のLL-1とをヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練した組成物からなる層、外層に予め80質量部のRP-1と20質量部のダイナロン2320Pとをヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練した組成物からなる層が配置するように、3層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度230℃で全厚み230 μ mのフィルムを成形した。その際、内層及び外層の厚みをともに15 μ mとした。このフィルムの構成について表4に示す。

(試料の作製)と(各種物性の測定)は実施例1と同様に実施した。

【0076】

<比較例1>

(フィルムの調製)

PB-4(組成物6)を使用し、単層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度230℃で全厚み230 μ mのフィルムを成形した。このフィルムの構成について表4に示す。

(試料の作製)と(各種物性の測定)は実施例1と同様に実施した

【0077】

<比較例2>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

80質量部のPB-5と20質量部のER-1とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練して組成物ペレット(組成物7)を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得た組成物7からなる層を中間層とし、内層にHD-1からなる層、外層に予め80質量部のPB-1と20質量部のER-2とをヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練した組成物からなる層が配置するように、3層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度230℃で全厚み230 μ mのフィルムを成形した。その際、内層及び外層の厚みをともに15 μ mとした。このフィルムの構成について表4に示す。

(試料の作製)と(各種物性の測定)は実施例1と同様に実施した。

【0078】

<比較例3>

(熱可塑性樹脂組成物の製造)

85質量部のPB-4と15質量部のER-1とを予めヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリュウの押出し機を用いて熔融混練して組成物ペレット(組成物8)を得た。

(フィルムの製造)

上記のようにして得た組成物 8 からなる層を中間層とし、内層に予め 10 質量部の HD-1 と 90 質量部の LL-1 とをヘンシェルミキサーで混合後、単軸スクリーンの押出し機を用いて熔融混練した組成物からなる層、外層に HD-1 からなる層が配置するように、3 層の水冷式インフレーション成形機にて成形温度 230℃ で全厚み 230 μm のフィルムを成形した。その際、内層及び外層の厚みをともに 15 μm とした。このフィルムの構成について表 4 に示す。

(試料の作製) と (各種物性の測定) は実施例 1 と同様に実施した。

【0079】

実施例 1～5 では、本発明の範囲にあったので、透明性、耐熱性、耐ブロッキング性、低温での耐衝撃性のいずれもが優れていた。また、厚みが 230 μm と薄いため、柔軟性も有している。

一方、比較例 1 では、エチレン系共重合体 (B) を含有しない熱可塑性樹脂組成物を成形したので、透明性、低温での耐衝撃性が低かった。

また、比較例 2 では、ポリプロピレン樹脂組成物のキシレン可溶分 X_s において、 $P_{f1} / (1 - P_{f1})$ が 2.00 以下であったので、透明性が低かった。

また、比較例 3 では、ポリプロピレン樹脂組成物の (D) 成分中のプロピレン単位が 50 質量%未満、ポリプロピレン樹脂組成物のキシレン可溶分 X_s において、 P_p / P'_p が 1.90 未満、 $P_{f1} / (1 - P_{f1})$ が 2.00 以下であったので、透明性、耐熱性、耐ブロッキング性、低温での耐衝撃性が低かった。

【図面の簡単な説明】

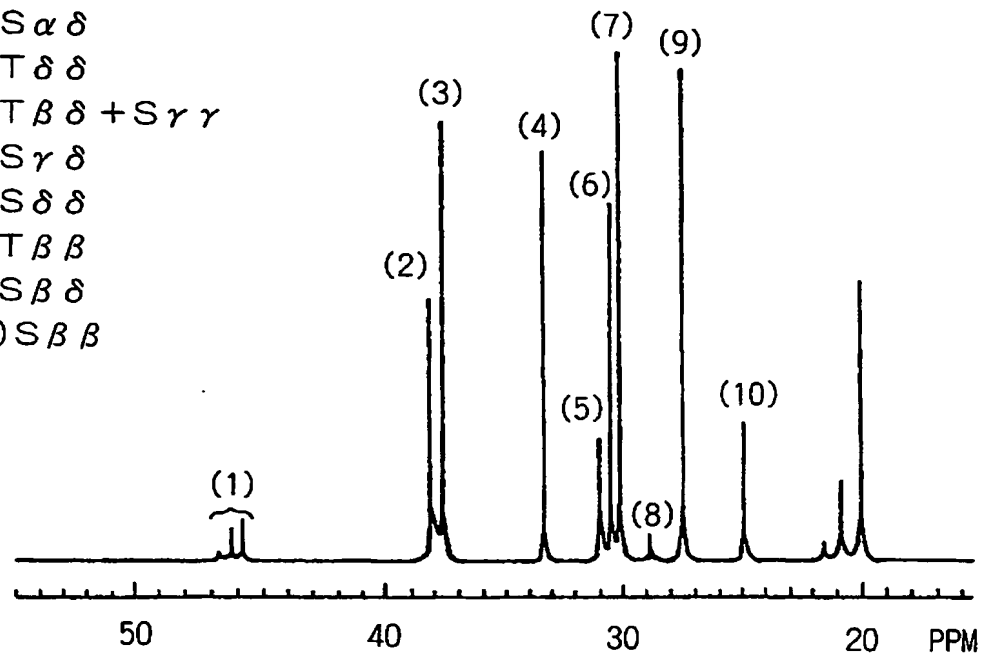
【0080】

【図 1】プロピレン-エチレン共重合体エラストマーの ^{13}C -NMR スペクトルの一例である。

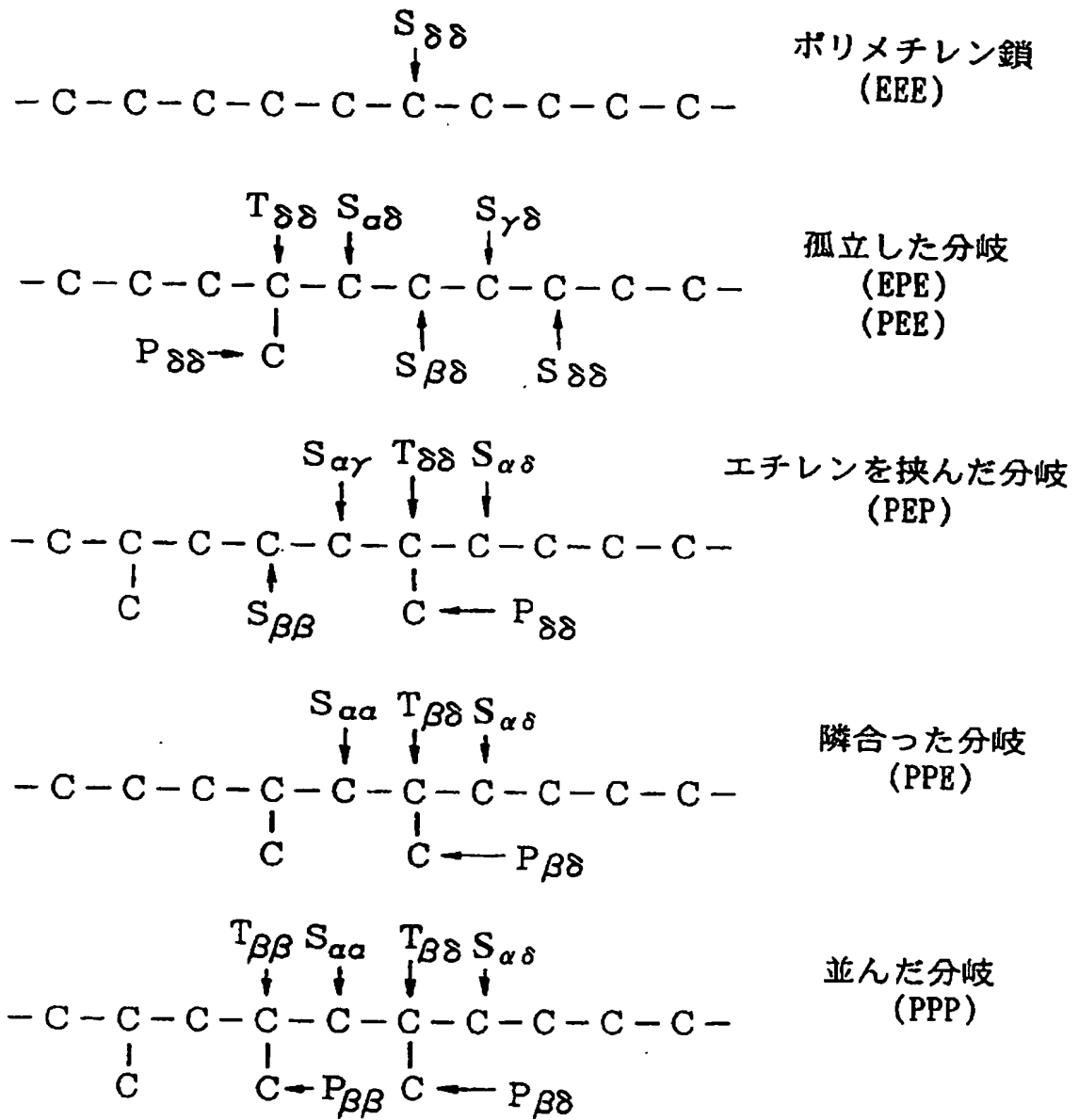
【図 2】連鎖分布由来の各炭素の名称を示す図である。

【書類名】 図面
【図 1】

- (1) $S\alpha\alpha$
- (2) $S\alpha\gamma$
- (3) $S\alpha\delta$
- (4) $T\delta\delta$
- (5) $T\beta\delta + S\gamma\gamma$
- (6) $S\gamma\delta$
- (7) $S\delta\delta$
- (8) $T\beta\beta$
- (9) $S\beta\delta$
- (10) $S\beta\beta$



【図 2】



連鎖分布由来の各炭素の名称
(S=メチレン、T=メチン、P=メチル)

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 透明性、耐衝撃性、柔軟性、耐ブロッキング性のいずれもが優れたポリプロピレン系成形体を提供する。

【解決手段】 本発明のポリプロピレン系成形体は、下記の要件を満たすポリプロピレン樹脂組成物（A）及びエチレンと少なくとも1種の炭素数4以上の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体（B）を含む熱可塑性樹脂組成物からなる層を有する単層あるいは多層の成形体である。ポリプロピレン樹脂組成物（A）は、ポリプロピレン成分（C）と、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体エラストマー成分（D）とを特定の範囲で含有した組成物であり、メルトフローレートが特定の範囲にあり、前記共重合体エラストマー成分（D）におけるプロピレンに由来する単位の含有量が特定され、キシレン可溶分X₀が特定の要件を満たすものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-330347
受付番号	50301564166
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月24日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	595159530
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番10号
【氏名又は名称】	昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	渡邊 隆
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	西 和哉
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

特願 2 0 0 3 - 3 3 0 3 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 5 1 5 9 5 3 0]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 1 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋堀留町一丁目 9 番 1 0 号

氏 名

昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.